

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-145204

(43)公開日 平成7年(1995)6月6日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 F 4/654

10/00

識別記号

MFG

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平5-276638

(22)出願日

平成5年(1993)11月5日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 藤 田 孝

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒

(57)【要約】

【目的】 高活性で立体規則性の高い、かつ分子量分布が公知のマグネシウム担持型触媒を用いて得られた重合体より広い重合体を得ることができるオレフィン重合用触媒を提供すること。

【構成】 下記の成分(A)～成分(C)よりなることを特徴とする、オレフィン重合用触媒。

成分(A):チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有するチーグラ型触媒用固体成分

成分(B):有機アルミニウム化合物

成分(C):下記の成分(C₁)および成分(C₂)よりなるケイ素化合物

成分(C₁):下記の一般式で表わされるケイ素化合物
 $R^1 R^{2-3-n} Si (OR^3)_n$

(ここで、R¹は分岐脂肪族炭化水素残基または脂環式炭化水素残基を、R²はR¹と同一もしくは異なる炭化水素残基を、R³は炭化水素残基を、nは1≦n≦3の数を、それぞれ示す)

成分(C₂):下記の一般式で表わされるケイ素化合物
 $R^4 H Si (OR^5)_2$

(ここで、R⁴は炭素数3以上の分岐炭化水素残基または脂環式炭化水素残基を、R⁵は炭素数1～10の炭化水素残基を、それぞれ示す)

【効果】 上記の目的が達成される。

【特許請求の範囲】

・【請求項 1】 下記の成分 (A) ~ 成分 (C) よりなることを特徴とする、オレフィン重合用触媒。

成分 (A) : チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有するチーグラ型触媒用固体成分

成分 (B) : 有機アルミニウム化合物

成分 (C) : 下記の成分 (C₁) および成分 (C₂) よりなるケイ素化合物

成分 (C₁) : 下記の一般式で表わされるケイ素化合物

$$R^1 R^{2 \cdot 3-n} Si (OR^3)_n$$

(ここで、R¹ は分岐脂肪族炭化水素残基または脂環式炭化水素残基を、R² は R¹ と同一もしくは異なる炭化水素残基を、R³ は炭化水素残基を、n は 1 ≤ n ≤ 3 の数を、それぞれ示す)

成分 (C₂) : 下記の一般式で表わされるケイ素化合物

$$R^4 H Si (OR^5)_2$$

(ここで、R⁴ は炭素数 3 以上の分岐炭化水素残基または脂環式炭化水素残基を、R⁵ は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素残基を、それぞれ示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の背景】

【産業上の利用分野】 本発明は、オレフィン重合用触媒に関するものである。さらに具体的には、本発明は、炭素数 3 以上のオレフィンの重合に適用した場合に、高立体規則性を有し、しかも重合体の分子量分布を制御できるオレフィン重合用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、マグネシウム担持型高活性触媒を使用して得られるオレフィン重合体は、従来の三塩化チタンを使用して得られる重合体に比べて、一般に分子量分布が狭いことが知られている。そのため重合体の溶融時の流動性が悪く、成形性に問題が残る。そこで、従来では、特定の重合方法によって分子量分布を広化する方法が取られることが多かった。例えば、重合槽を 2 槽以上使用し、複数の分子量の異なる重合体を製造し、これらを混合することによって、分子量分布が広い重合体を得る方法がある。しかしながら、この方法では、目標とする分子量分布の重合体を得るためには、それぞれの重合槽の生産能力を低下させざるを得ない場合が多く、製造コストの上昇につながるが多かった。このように複数の重合槽をしかも能力を低下させた状態で使用する方法よりも、所望のオレフィン重合体がただ一つの重合槽で効率良く得られる方法の方が好ましいことは言うまでもない。そこで複数の重合槽を使用することなしに分子量分布の広い重合体を与えるマグネシウム担持型触媒の提案がなされている。例えば、特開平 3-7703 号、特開平 2-170803 号、特開平 4-136006 号、特開平 4-239008 号各公報では、マグネシウム担持型触媒成分を使用し、重合時、添加する電子供与体を 2 種以上使用して、分子量分布が広い重合体を製

造する方法が提案されている。しかし、これらのものは、活性や得られる重合体の立体規則性等の点で問題があるようであり、さらに改良が望まれる状況にある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、前述の問題点を解決することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】

10 <要旨> 本発明者らは、特定の触媒を使用することにより、前述の問題点を解決できることを見出して本発明に到達した。

【0005】 すなわち、本発明によるオレフィン重合用触媒は、下記の成分 (A) ~ 成分 (C) よりなることを特徴とするものである。

成分 (A) : チタン、好ましくは少なくとも 4 価のチタンおよびそれ以下の原子価のチタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有するチーグラ型触媒用固体成分

20 成分 (B) : 有機アルミニウム化合物

成分 (C) : 下記の成分 (C₁) および成分 (C₂) よりなるケイ素化合物

成分 (C₁) : 下記の一般式で表わされるケイ素化合物

$$R^1 R^{2 \cdot 3-n} Si (OR^3)_n$$

(ここで、R¹ は分岐脂肪族炭化水素残基または脂環式炭化水素残基を、R² は R¹ と同一もしくは異なる炭化水素残基を、R³ は炭化水素残基を、n は 1 ≤ n ≤ 3 の数を、それぞれ示す)

成分 (C₂) : 下記の一般式で表わされるケイ素化合物

$$R^4 H Si (OR^5)_2$$

30 (ここで、R⁴ は炭素数 3 以上の分岐炭化水素残基または脂環式炭化水素残基を、R⁵ は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素残基を、それぞれ示す)

<効果> 本発明による触媒を使用すると、高活性で立体規則性の高い、かつ分子量分布が公知のマグネシウム担持型触媒を用いて得られた重合体より広い重合体を得ることができる。

【0006】 したがって、本発明の触媒を使用して得られる重合体は、従来の三塩化チタン系の触媒とマグネシウム担持型触媒の両方の長所を有するものとなる。

【発明の具体的説明】

<<オレフィン重合用触媒>> 本発明によるオレフィン重合用触媒は、特定の成分 (A) ~ 成分 (C) よりなるものである。ここで「よりなる」ということは、成分が挙示のもの (すなわち、(A) ~ (C)) のみであるということの意味するものではなく、合目的な他の成分の共存を排除しない。

<成分 (A)> 成分 (A) は、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有する成分である。ここで「必須成分として含有する」ということは、挙示の

三成分の外に合目的な他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものとして存在してもよいこと、を示すものである。チタン、マグネシウムおよびハロゲンを含む固体成分そのものは公知のものである。例えば、特開昭53-45688号、同54-3894号、同54-31092号、同54-39483号、同54-94591号、同54-118484号、同54-131589号、同55-75411号、同55-90510号、同55-90511号、同55-127405号、同55-147507号、同55-155003号、同56-18609号、同56-70005号、同56-72001号、同56-86905号、同56-90807号、同56-155206号、同57-3803号、同57-34103号、同57-92007号、同57-121003号、同58-5309号、同58-5310号、同58-5311号、同58-8706号、同58-27732号、同58-32604号、同58-32605号、同58-67703号、同58-117206号、同58-127708号、同58-183708号、同58-183709号、同59-149905号、同59-149906号各公報等に記載のものが使用される。

【0007】本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等があげられる。これらの中でもマグネシウムジハライドが好ましい。

【0008】また、チタン源となるチタン化合物は、一般式 $Ti(OR^p)_4 - X_p$ (ここで、 R^p は炭化水素残基、好ましくは炭素数1~10程度のもの、であり、 X はハロゲンを示し、 p は $0 \leq p \leq 4$ の数を示す) で表わされる化合物があげられる。具体例としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-iC_3H_7)_3Cl$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2(OC_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(O-C_6H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-iC_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_5H_{11})_3Cl$ 、 $Ti(OC_6H_{13})_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-nC_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-iC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-nC_6H_{13})_4$ 、 $Ti(O-nC_8H_{17})_4$ 、 $Ti[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_4$ などが挙げられる。

【0009】また、 TiX'_4 (ここでは X' はハロゲ

ンを示す) に後述する電子供与体を反応させた分子化合物をチタン源として用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、 $TiCl_4 \cdot CH_3COC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot ClCOC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_4H_4O$ 等が挙げられる。

【0010】また、 $TiCl_3$ ($TiCl_4$ を H_2 で還元したもの、 Al 金属で還元したもの、あるいは有機金属化合物で還元したもの等を含む)、 $TiBr_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl_2$ 、 $TiCl_2$ 、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド等のチタン化合物の使用も可能である。

【0011】これらのチタン化合物の中でも4価のチタン化合物が好ましく、殊に $TiCl_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 等が好ましい。

【0012】ハロゲンは、上述のマグネシウムおよび(または)チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、他のハロゲン源、たとえばアルミニウムのハロゲン化物やケイ素のハロゲン化物、リンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。

【0013】触媒成分中に含まれるハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの混合物であつてもよく、特に塩素が好ましい。

【0014】本発明に用いる固体成分は、上記必須成分の他に $SiCl_4$ 、 CH_3SiCl_3 等のケイ素化合物、 $Al(O-iC_3H_7)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(OCH_3)_2Cl$ 等のアルミニウム化合物および $B(OCH_3)_3$ 、 $B(OC_2H_5)_3$ 、 $B(OC_6H_5)_3$ 等のホウ素化合物、 WCl_6 、 $MoCl_5$ 等の他成分の使用も可能であり、これらがケイ素、アルミニウムおよびホウ素等の成分として固体成分中に残存することは差支えない。

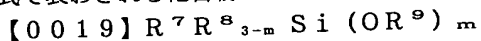
【0015】さらに、この固体成分を製造する場合に、電子供与体を内部ドナーとして使用して製造することもできる。

【0016】この固体成分の製造に利用できる電子供与体(内部ドナー)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸類のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体などを例示することができる。

【0017】より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18の

アルコール類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、 γ -ブチロラクトン、 α -バレロラクトン、クマリリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2ないし20の有機酸エステル類、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類、などを挙げることができる。これらの電子供与体は、二種以上用いることができる。これらの中で好ましいのは有機酸エステルおよび酸ハライドであり、特に好ましいのはフタル酸エステル、酢酸セロソルブエステルおよびフタル酸ハライドである。

【0018】また、本発明の成分(A)においては、ケイ素のエステル化合物を使用することも可能である。そのようなケイ素のエステル化合物としては、下記の一般式で表わされる化合物が好ましい。



(ここで、 R^7 は分岐脂肪族炭化水素残基または脂環式炭化水素残基を、 R^8 は R^7 と同一もしくは異なる炭化水素残基を、 R^9 は炭化水素残基を、 m は $1 \leq m \leq 3$ の数を、それぞれ示す)で表わされるケイ素化合物である。

【0020】このケイ素化合物が本式の化合物の複数種の混合物であってもよいことはいうまでもない。

【0021】ここで、 R^7 が分岐脂肪族炭化水素残基である場合は、ケイ素原子に隣接する炭素原子から分岐しているものが好ましい。その場合の分岐基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基(たとえば、フェニル基またはメチル置換フェニル基)であることが好ましい。さらに好ましい R^7 は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち α -位炭素原子、が2級または3級の炭素原子であるものである。とりわけ、ケイ素原子に結合している炭素原子が3級のものが好ましい。 R^7 の炭素数は通常3~20、好ましくは4~10、である。

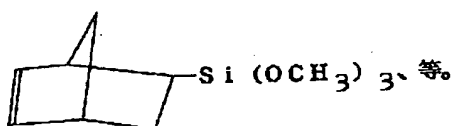
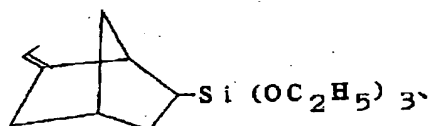
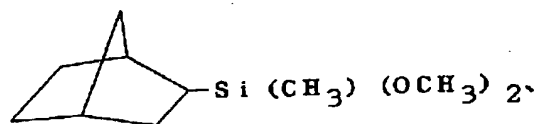
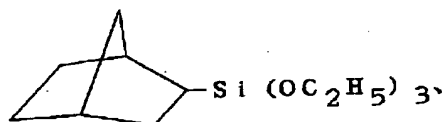
【0022】 R^8 は、 R^7 と同一または異なる炭素数1~20、好ましくは1~10、の分岐または直鎖状の飽和脂肪族炭化水素残基であることがふつうである。 R^9 は脂肪族炭化水素残基、好ましくは炭素数1~10の脂肪族炭化水素残基、であることがふつうである。

【0023】本発明で利用できるケイ素化合物の具体例は、下記の通りである。

$(CH_3)_3CSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH(CH_3)_2)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_3CSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)(C_2H_5)CHSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)(CH_3)_2CSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)(CH_3)_2CSi(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3CSi(OC_2H_5)_3$ 、 $(C_2H_5)_3CSi(OC_2H_5)_3$ 、 $(CH_3)(C_2H_5)CHSi(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3)_2CH(CH_3)_2CSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $((CH_3)_3C)_2Si(OCH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)(CH_3)_2CSi(OCH_3)_3$ 、 $(C_2H_5)(CH_3)_2CSi(OC_2H_5)_3$ 、 $(CH_3)_3CSi(O-tC_4H_9)(OCH_3)_2$ 、 $(iC_3H_7)_2Si(OC_2H_5)_2$ 、 $(iC_3H_7)_2Si(OCH_3)_2$ 、 $(C_5H_9)_2Si(OCH_3)_2$ 、 $(C_5H_9)_2Si(OC_2H_5)_2$ 、 $(C_5H_9)(CH_3)Si(OCH_3)_2$ 、 $(C_5H_9)(iC_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(C_6H_{11})Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(C_6H_{11})_2Si(OCH_3)_2$ 、 $(C_6H_{11})(iC_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(iC_4H_9)(secC_4H_9)Si(OCH_3)_2$ 、 $(iC_4H_9)(iC_3H_7)Si(OC_5H_{11})_2$ 、 $HC(CH_3)_2C(CH_3)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $HC(CH_3)_2C(CH_3)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、

【0024】

【化1】



上記各成分の使用量は、本発明の効果が求められるかぎり任意のものがあろうが、一般的には、次の範囲内が好ましい。

【0025】チタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-4} \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 10$ の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物および（または）マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-2} \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは $0.1 \sim 100$ の範囲内である。

【0026】ケイ素、アルミニウムおよびホウ素化合物を使用するときのその使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 10.0$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 1$ の範囲内である。

【0027】一般式 $\text{R}^7 \text{R}^{8-9} \text{Si}(\text{OR}^9)_m$ の化合物を使用するときのその使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 100$ の範囲内でよく、好ましくは、 $0.01 \sim 10$ の範囲内である。

【0028】電子供与性化合物を使用するときのその使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 10$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 5$ の範囲内である。

【0029】成分(A)は、上述のチタン源、マグネシウム源およびハロゲン源、ならびに必要により電子供与体等の他成分を用いて、たとえば以下のような製造法に

より製造される。

(イ) ハロゲン化マグネシウムと必要に応じて電子供与体と必要に応じて一般式 $\text{R}^7 \text{R}^{8-9} \text{Si}(\text{OR}^9)_m$ の化合物とチタン含有化合物とを接触させる方法。

(ロ) アルミナまたはマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与体、必要に応じて一般式 $\text{R}^7 \text{R}^{8-9} \text{Si}(\text{OR}^9)_m$ の化合物、チタンハロゲン含有化合物を接触させる方法。

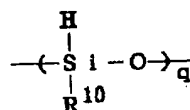
10 (ハ) ハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシドおよび特定のポリマーケイ素化合物を接触させて得られる固体成分に、チタンハロゲン化合物および（または）ケイ素のハロゲン化合物および必要に応じて一般式 $\text{R}^7 \text{R}^{8-9} \text{Si}(\text{OR}^9)_m$ の化合物およびまたは電子供与体を接触させる方法。

【0030】このポリマーケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。

【0031】

【化2】

20



(ここで、 R^{10} は炭素数 $1 \sim 10$ 程度の炭化水素残基、 q はこのポリマーケイ素化合物の粘度が $1 \sim 100$ センチストークス程度となるような重合度を示す) 具体的には、メチルヒドロジェンポリシロキサン、エチルヒドロジェンポリシロキサン、フェニルヒドロジェンポリシロキサン、シクロヘキシルヒドロジェンポリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン等が好ましい。

(ニ) マグネシウム化合物をチタンテトラアルコキシドおよび電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤またはチタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、必要に応じて一般式 $\text{R}^7 \text{R}^{8-9} \text{Si}(\text{OR}^9)_m$ の化合物およびチタン化合物を接触させる方法。

(ホ) グリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに必要に応じて電子供与体とチタン化合物、必要に応じて一般式 $\text{R}^7 \text{R}^{8-9} \text{Si}(\text{OR}^9)_m$ の化合物とを接触させる方法。

(ヘ) アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤および（または）チタン化合物を必要に応じて電子供与体およびまたは一般式 $\text{R}^7 \text{R}^{8-9} \text{Si}(\text{OR}^9)_m$ の化合物を接触させる方法。

【0032】これらの製造法の中でも (イ)、(ハ) および (ニ) が好ましい。

【0033】成分(A)の製造条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものであろうが、一般的に

50

<成分(B)>成分(B)は、有機アルミニウム化合物である。具体例としては、 $R^{11}{}_3\text{-r-AlX}_r$ または $R^{12}{}_3\text{-s-Al(OR}^{13})_s$ （ここで、 R^{11} および R^{12} は同一または異なってもよい炭素数1~20程度の炭化水素残基または水素原子、 R^{13} は炭化水素残基、Xはハロゲン、rおよびsはそれぞれ $0 \leq r < 3$ 、 $0 < s < 3$ の数である）で表わされるものがある。

(イ) トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、などのトリアルキルアルミニウム、(ロ) ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、などのアルキルアルミニウムハライド、(ハ) ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、(ニ) ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルミニウムアルコキシドなどがある。

【0036】たとえば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムクロライドとの併用があげられる。

10

【0038】成分(B)の使用量は、重量比で成分(B)/成分(A)が0.1~1000、好ましくは1~100、の範囲内である。

成分 (C₁)

【0039】 $R^1 R^{2}_{3-n} Si (OR^3)_n$

20

【0041】ここで、 R^1 が分岐脂肪族炭化水素残基である場合は、ケイ素原子に隣接する炭素原子から分岐しているものが好ましい。その場合の分岐基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基（たとえば、フェニル基またはメチル置換フェニル基）であることが好ましい。さらに好ましい R^1 は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち α -位炭素原子、が2級または3級の炭素原子であるものである。とりわけ、ケイ素原子に結合している炭素原子が3級のものが好ましい。 R^1 の炭素数は通常3~20、好ましくは4~10、である。

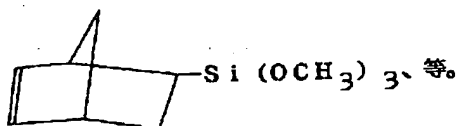
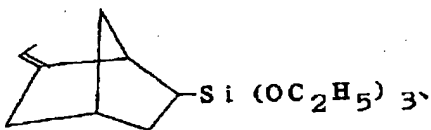
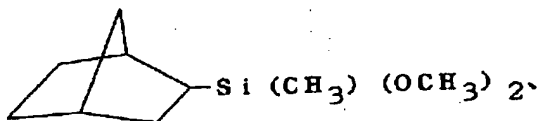
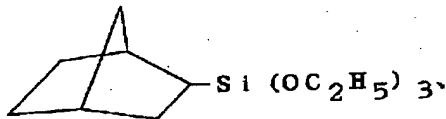
【0043】本発明で使用するケイ素化合物の具体例は、下記の通りである。

[illegible]

11
 $\text{H}_3)_3\text{CSi}(\text{n-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{O-tC}_4\text{H}_9)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{C}_5\text{H}_9)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)(\text{iC}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{iC}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{iC}_4\text{H}_9)(\text{secC}_4\text{H}_9)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{iC}_4\text{H}_9)(\text{iC}_3\text{H}_7)\text{Si}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

【0044】

【化3】

成分 (C₂)

本発明で使用する成分 (C₂) は、下記の一般式で表わされるケイ素化合物である。

【0045】 $\text{R}^4\text{HSi}(\text{OR}^5)_2$

(ここで、 R^4 は炭素数 3 以上の分岐炭化水素残基または脂環式炭化水素残基を、 R^5 は炭素数 1~10 の炭化水素残基を、それぞれ示す)

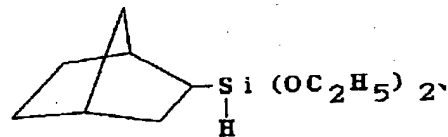
ここで、 R^4 が分岐脂肪族炭化水素残基である場合は、ケイ素原子に隣接する炭素原子から分岐しているものが好ましい。その場合の分岐基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基 (たとえば、フェニル基またはメチル置換フェニル基) であることが好ましい。さらに好ましい R^4 は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち α -位炭素原子、が 2 級または 3 級の炭素原子であるものである。とりわけ、ケイ素原子に結合している炭素原子が 3 級のものが好ましい。 R^4 の炭素数は通常 3~20、好ましくは 4~10、である。

【0046】このような化合物の具体例としては、

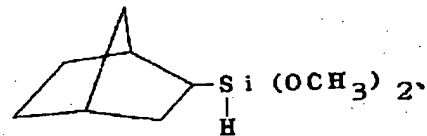
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}]\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}]\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{iC}_3\text{H}_7)\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{iC}_4\text{H}_9)\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SiH}(\text{OCH}_3)_2$ 、

【0047】

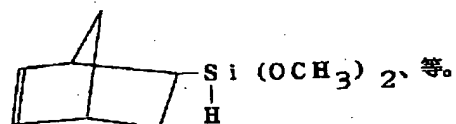
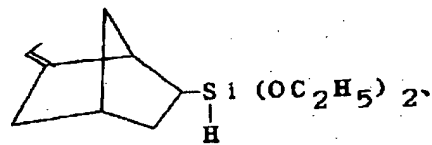
【化4】



30



40



成分 (C) の形成/使用

成分 (C) は、上記成分 (C₁) および成分 (C₂) よりなるものである。成分 (C) において、成分 (C₁)

50 と成分 (C₂) の使用量比は、本発明の効果が認められ

るかぎり任意のものでありうるが、一般的には、下記の範囲内が好ましい。成分(C₁)と成分(C₂)のモル比で0.01~100、好ましくは、0.1~10の範囲内である。

【0048】また、成分(C₁)と(C₂)は、前もって混合して使用してもよいし、重合時、それぞれ単独で添加してもよい。

【0049】成分(C)の使用量は、成分(B)に対して、モル比で0.01~5、好ましくは0.1~1.0の範囲内である。

<<触媒の使用/重合>>本発明による触媒は、通常のスラリー重合に適用されるのはもちろんであるが、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、溶液重合または気相重合合法にも適用される。また、連続重合、回分式重合または予備重合を行なう方式にも適用される。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が用いられる。重合温度は室温から300℃程度、好ましくは50~150℃であり、重合圧力は大気圧~300Kg/cm²程度、好ましくは大気圧~50Kg/cm²であり、そのときの分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。

【0050】スラリー重合の場合は、成分(A)の使用量は、0.001~0.1g、成分(A)/リットル溶剤の範囲が好ましい。

【0051】本発明の触媒系で重合するα-オレフィン類は、一般式R-CH=CH₂（ここで、Rは水素原子または炭素数1~10の炭化水素残基であり、分枝基を有してもよい）で表わされるものである。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1などのオレフィン類がある。好ましいのはエチレンおよびプロピレンである。これらのα-オレフィンの単独重合のほかに、共重合、たとえばエチレンとその50重量%まで、好ましくは20重量%まで、の上記オレフィンとの共重合を行なうことができ、プロピレンに対して30重量%までの上記オレフィン、特にエチレン、との共重合を行なうことができる。その他の共重合性モノマー（たとえば酢酸ビニル、ジオレフィン等）との共重合を行なうこともできる。

【0052】

【実施例】

実施例-1

〔成分(A)の製造〕十分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したn-ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いでMgCl₂を0.4モルおよびTi(O-nC₄H₉)₄を0.8モル導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン(20センチストーク

スのもの)を48ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

【0053】について十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24モル導入した。ついでn-ヘプタン25ミリリットルにSiCl₄ 0.4モルを混合して10℃、30分間でフラスコへ導入し、20℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄し、固体成分を得た。次いでSiCl₄ 0.25モルを30℃、30分間でフラスコへ導入し、50℃で3時間反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタンで十分に洗浄し、成分(A)とした。一部分をとり出して組成分析したところ、チタン含量=2.96重量%であった。

〔プロピレンの重合〕攪拌および温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、十分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム(成分(B))150ミリグラムと、成分(C₁)として、(t-C₄H₉)(nC₃H₇)Si(OCH₃)₂を19ミリグラム、成分(C₂)として(t-C₄H₉)(H)Si(OCH₃)₂を16ミリグラム、および上記で製造した成分(A)を15ミリグラム、次いで、水素を70ミリリットル導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5kg/cm²G、重合温度=70℃、重合時間=2時間の条件で重合操作を行なった。重合終了後、得られたポリマーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥させた。その結果、114.8グラムのポリマーが得られた。

【0054】また、濾過液からは、0.36グラムのポリマーが得られた。沸騰ヘプタン抽出試験より、全製品I. I (以下T-I. Iと略す)は、97.4重量パーセントであった。MFR=3.6g/10分、ポリマー嵩比重=0.48g/ccであった。またGPCによりQ値を求めたところ、Q=7.6であった。

実施例-2

〔成分(A)の製造〕十分に精製した窒素で置換した500ミリリットルのフラスコに、Mg(OC₂H₅)₂を20グラム、精製したトルエンを100ミリリットル、次いでTiCl₄ 60ミリリットルを導入し、70℃に昇温し、次いで酢酸セルソルブを8.6ミリリットル導入し、100℃に昇温して3時間反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタンで十分に洗浄した。その後、さらにTiCl₄ 100ミリリットルを導入し、110℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄して、成分(A)とした。チタン含量=2.26重量%であった。

〔プロピレンの重合〕実施例-1の重合条件で重合温度を75℃にして、成分(B)としてトリエチルアルミニウム125ミリグラム、成分(C₁)として、ジシクロ

ベンチルジメトキシシラン16ミリグラムを用いた以外は全く同様にプロピレンの重合を行なった。154.5グラムのポリマーが得られ、T-I. I=97.6重量%、MFR=2.2g/10分、ポリマー嵩比重=0.42 (g/cc)、Q値=7.5であった。

比較例-1

〔プロピレンの重合〕実施例-1の重合において、成分(C₂)の(t-C₄H₉)(H)Si(OCH₃)₂を使用しなかった以外は、全く同様の条件でプロピレンの重合を行なった。127.4グラムのポリマーが得られ、T-I. I=97.8重量%、MFR=1.8g/10分、ポリマー嵩比重=0.48g/ccであり、Q値=4.9であった。

比較例-2

実施例-2の重合において、成分(C₁)のジシクロペンチルジメトキシシランを使用しなかった以外は、全く同様にプロピレンの重合を行なった。163.8グラムのポリマーが得られ、T-I. I=93.6重量%、MFR=156.3g/10分、ポリマー嵩比重=0.43 (g/cc)、Q値=4.8であった。

実施例-3

〔成分(A)の製造〕十分に窒素置換した内容積0.4リットルのボールミルに、内径1.6mmのスチール製ボールを23個導入し、無水MgCl₂を20グラム、(t-C₄H₉)(CH₃)Si(OCH₃)₂を3.2ミリリットルおよびTiCl₄を1.5ミリリットルそれぞれ導入し、20℃の雰囲気中で48時間粉碎した。粉碎終了後、ミルより取り出して成分(A)を製造するための固体成分とした。

【0055】次いで、十分に精製した窒素で置換した500ミリリットルのフラスコに、十分に精製したn-ヘプタンを100ミリリットル、上記の固体成分を5グラムおよびビニルトリクロロシランを0.5ミリリットル導入し、50℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで接触物を十分に洗浄して成分(A)とした。これを組成分析したところ、チタン含量=2.2wt%、(t-C₄H₉)(CH₃)Si(OCH₃)₂含量=8.3wt%であった。

〔プロピレンの重合〕実施例-1の重合条件において、成分(C₁)として(CH₃)₂CH(CH₃)₂CSi(CH₃)(OCH₃)₂を32ミリグラム、成分(C₂)として(CH₃)₂CH(CH₃)₂CSi(H)(OCH₃)₂を7ミリグラム使用した以外は、全く同様の条件でプロピレンの重合を行なった。78.2グラムのポリマーが得られ、T-I. I=97.6重量%、MFR=2.6g/10分、ポリマー嵩比重=0.

44g/cc、Q値=7.9であった。

実施例4~7

実施例1の重合において成分(C₁)および成分(C₂)の使用量および種類を表-1に示すように変更して重合した以外は、全く同様の条件でプロピレンの重合を行なった。その結果を表-1に示す。

【0056】

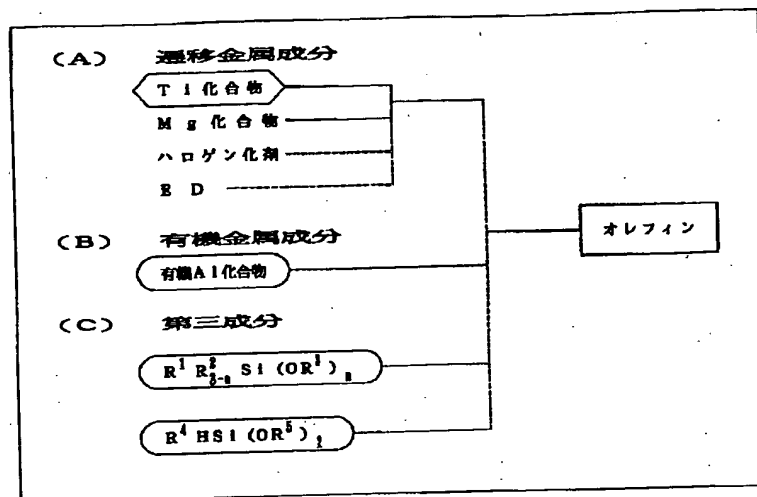
【表1】

実施例	成分(C ₁) (使用量)	成分(C ₂) (使用量)	ポリマー 収量 (g)	T-I. I (wt%)	MFR g/10分	ポリマー 嵩比重 (g/cc)	Q値 (-)
実施例-4	(t-C ₄ H ₉)(CH ₃)Si(OCH ₃) ₂ (18mg)	(t-C ₄ H ₉)(H)Si(OCH ₃) ₂ (16mg)	110.4	97.5	3.9	0.48	7.7
実施例-5	(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂ CSi(CH ₃)(OC ₂ H ₅) ₂ (26mg)	(C ₆ H ₁₁)(H)Si(OCH ₃) ₂ (20mg)	138.7	97.2	2.8	0.47	7.8
実施例-6	(i-C ₃ H ₇) ₂ Si(OCH ₃) ₂ (18mg)	(i-C ₄ H ₉)HSi(OCH ₃) ₂ (12mg)	118.3	96.9	4.1	0.48	7.5
実施例-7	(t-C ₄ H ₉)Si(OC ₂ H ₅) ₃ (28mg)	(C ₅ H ₉)HSi(OCH ₃) ₂ (18mg)	113.2	96.7	4.5	0.47	7.3

【図面の簡単な説明】

【図1】チーグラー触媒に関する本発明の技術内容の理解を助けるためのフローチャート図。

【図1】



第 1 図